

DERWENT-ACC-NO: 1970-02049R

DERWENT-WEEK: 200399

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Treating glass bottles with tin oxide to pre-vent
rusting from metal caps

PATENT-ASSIGNEE: UNITED GLASS LTD[UNIG]

PRIORITY-DATA: 1968GB-0029244 (June 19, 1968)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
DE 1931200 A		N/A 000	N/A	
FR 2011228 A		N/A 000	N/A	
CA 861454 A		N/A 000	N/A	
ZA 6904145 A		N/A 000	N/A	
DE 1931200 B		N/A 000	N/A	
GB 1270523 A		N/A 000	N/A	

INT-CL (IPC): C03C017/28

ABSTRACTED-PUB-NO: DE 1931200A

BASIC-ABSTRACT:

The glass bottle or jar, which is to be closed by a lacquered steel cap, is treated with a solution contg. tin and a cpd. of an element with a partially filled d- or f-orbit in its electron configuration, to form a thin film on its surface contg. **tin oxide, which will inhibit the formation of rust** spots on the glass occasioned by steam sterilising etc. after capping. The rust transfer inhibiting elements, which are added to the soln. are cpds. of elements having atomic numbers between 21-27, 39-45, 58-78 and 80-95. Prefd. cpds. are acetyl acetates, organic ethers, or halogenides of Mn, Cr, Fe or Ti. The additive is added to the soln. in an amount not exceeding 10% pref 1-5% of the element relative to the amount of tin in the soln.

TITLE-TERMS: TREAT GLASS BOTTLE **TIN OXIDE PRE VENT RUST** METAL

CAP

DERWENT-CLASS: E31 L01

CPI-CODES: E35-H;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A940 C730 C108 C803 C802 C807 C805 C804 C801 C550

A350 N020 N000 Q452 Q461 Q462 M720 M781 R043 M411

M901

Chemical Indexing M3 *02*

Fragmentation Code

A300 A350 A940 A990 C108 C550 C730 C801 C802 C803

C804 C805 C807 M210 M220 M225 M226 M231 M250 M261

M262 M263 M271 M272 M273 M280 M281 M282 M283 M311

M312 M313 M314 M315 M316 M320 M321 M322 M323 M332

M334 M340 M342 M343 M344 M349 M351 M352 M353 M361

M362 M363 M371 M372 M373 M381 M382 M383 M391 M392

M393 M411 M720 M781 M903 N000 N020 Q452 Q461 Q462

R043

(61)

Int. Cl.:

C 03 c, 17/28

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



(62)

Deutsche Kl.: 32 b, 17/28-22

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1 931 200

Aktenzeichen: P 19 31 200.6

Anmeldetag: 19. Juni 1969

Offenlegungstag: 8. Januar 1970

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 19. Juni 1968

(33)

Land: Großbritannien

(31)

Aktenzeichen: 29244-68

(54)

Bezeichnung: Verfahren zur Behandlung von Glasbehältern

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: United Glass Ltd., Staines, Middlesex (Großbritannien)

Vertreter:

Weickmann, Dipl.-Ing. F.; Weickmann, Dipl.-Ing. H.;
Fincke, Dipl.-Phys. Dr. K.; Weickmann, Dipl.-Ing. F. A.;
Huber, Dipl.-Chem. B.; Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Budd, Sidney Maurice, Edgware, Middlesex (Großbritannien)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —
Prüfungsantrag gemäß § 28 b PatG ist gestellt

DT 1 931 200

29 244/68

UNITED GLASS LIMITED
Staines, Middlesex (England)

Verfahren zur Behandlung von Glasbehältern

Die vorliegende Erfindung betrifft die Behandlung von Glasbehältern, beispielsweise von Flaschen und Kolben, und insbesondere die Behandlung von derartigen Behältern, die während ihrer Nutzungsdauer mit Teilen mit Eisen- oder Stahloberflächen, beispielsweise überzogenen Verschlusskapseln, in Berührung kommen.

Es ist eine Anzahl von Methoden für die Behandlung von Glasbehältern bekannt, wodurch Behälter hergestellt werden können, die unter anderem abriebfeste Oberflächen besitzen. Diese Methoden umfassen beispielsweise die Behandlung der Glasoberfläche, während sie sich bei einer hohen Temperatur befindet, mit Zinntetrachloriddampf oder mit organischen Titanaten. Eine andere Methode umfaßt die Behand-

lung der Glasoberfläche mit einer organischen Zinnverbindung in Lösung und das anschließende Hindurchleiten des behandelten Behälters durch einen Temperofen. In der britischen Patentschrift 1 115 342 ist beispielsweise ein Verfahren beschrieben, gemäß dem Glasflaschen in einer Formmaschine gebildet und unmittelbar danach, während sie vom Formverfahren noch heiß sind, mit einer Lösung einer Zinnverbindung in einem organischen Lösungsmittel besprüht werden. Geeignete Behandlungsmittel zur Verwendung in diesem Verfahren sind die Mischungen, die durch Auflösen von Zinntetrachlorid in einem niederen Alkohol, wie Isopropanol, gebildet werden. Bei einer Weiterentwicklung des in der britischen Patentschrift 1 115 342 beschriebenen Verfahrens kann es sich bei dem Zinnverbindungsbehandlungsmittel um ein Mittel handeln, das durch Umsetzung von Zinntetrachlorid mit Essigsäurebutylester hergestellt wird. Nach Besprühen der Behälter mit dem Zinnverbindungsbehandlungsmittel können diese getempert werden oder sie können einer kurzen Wärmebehandlung unterzogen werden, beispielsweise indem sie für etwa 5 Minuten auf 550°C erhitzt werden, wonach sie getempert werden.

Es wurde nun gefunden, daß Flaschen, die mit Zinntetrachloriddampf oder mit einer organischen Zinnverbindung in Lösung behandelt worden sind, eine erhöhte Neigung der Glasoberfläche aufweisen, Eisenoxidflecken anzunehmen, wenn die Oberfläche mit Eisen und Wasser in Berührung steht. Diese Neigung ist bei erhöhten Temperaturen besonders ausgeprägt. Eine derartige Flecken- oder Rostbildung kann in der Praxis auftreten, wenn Glasbehälter mit einer lackierten oder überzogenen Stahlkapsel verschlossen werden und der ganze Behälter dann der Verarbeitung unterworfen wird, beispielsweise in Dampf bei hohen Temperaturen, die beim Sterilisieren, bei der Zubereitung von Säuglings- bzw. Kindernahrungsmitteln und beim sogenannten "Cold-Beer"-Verfahren, das Eintauchen in kaltes Wasser für eine gewisse Zeit nach dem Füllen umfaßt.

Rosten des Verschlusses bzw. der Kapsel tritt in einem gewissen Ausmaß immer auf, wenn Eisen, Glas und Wasser gleichzeitig in Berührung stehen. Tatsächlich wird eine elektrolytische Zelle aufgebaut, die die Überführung von Eisen aus der Kapsel auf das Glas verursacht, wo es als Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Dies ist ein elektrolytischer Zell-Mechanismus und es ist notwendig, daß alle drei Teile des Systems Elektrizität leiten. Bei Umgebungstemperatur ist jedoch Glas ein schlechter Elektrizitätsleiter, weshalb die Rostbildung ziemlich langsam vor sich geht, auch wenn alle anderen Bedingungen erfüllt sind.

Die oben beschriebenen Behandlungsmethoden mit Zinnverbindungen werden jedoch bei hohen Temperaturen durchgeführt und eine Wirkung der Zinnverbindungsbehandlung ist die Bildung eines Filmes von Zinnoxid auf der Oberfläche des Glases. Zinnoxid ist ein Elektronenleiter und demzufolge hat eine Oberfläche, die behandelt worden ist, um eine Zinnoxidschicht zu ergeben, an ihrer Oberfläche eine erhöhte elektrische Leitfähigkeit. Wenn die oben beschriebenen Rostbedingungen erfüllt sind, wird somit die Geschwindigkeit der Ablagerung von Eisenoxyd auf dem Glas erhöht.

Das Ergebnis dieser Rostbildung ist, daß das Schraubgewinde oder Vorsprünge auf der Flasche Rostzeichen aufweisen. Ein Teil dieses Rosts kann durch Reiben entfernt werden, ein beträchtlicher Anteil liegt jedoch als fester Flecken in dem Glas vor. Das Glas wird damit unannehmlich und als Handelsprodukt unannehmbar.

Der vorliegenden Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Behandlung von Glasbehältern mit Zinnverbindungsbehandlungsmitteln zu schaffen, um so einen Oberflächenfilm aus Zinnoxid zu bilden und damit die Abriebfestigkeit der Behälter zu erhöhen und gleichzeitig die Gefahr

der Rostbildung zu beseitigen oder zumindest herabzusetzen, wenn ein Deckel bzw. eine Kapsel auf den Behälter aufgebracht und die Verpackung in einer Weise behandelt wird, die Rostbildung fördert.

Das diese Aufgabe lösende erfindungsgemäße Verfahren zur Behandlung von Glasbehältern mit einem Zinn enthaltenden Behandlungsmittel, um auf diese Weise einen Zinnoxidfilm auf der Oberfläche des Glases zu erzeugen, umfaßt die Einarbeitung einer Verbindung eines Elements mit einem teilweise gefüllten d- oder f-Orbital in seiner Elektronenkonfiguration in das Behandlungsmittel.

Zu derartigen Zusätzen, die die Neigung des Eisenoxids, während der nachfolgenden Verarbeitung von der Kapsel auf die Glasoberfläche des Behälters überführt zu werden, herabsetzen, gehören Verbindungen von Elementen mit den Atomnummern 21 bis einschließlich 27, 39 bis einschließlich 45, 58 bis einschließlich 78 und 80 bis einschließlich 95. Beispielsweise sind Verbindungen von Titan, Vanadin, Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt, Zirkon und den seltenen Erdmetallen geeignet. Es wurde gefunden, daß Salze dieser Elemente, wie die Halogenide, insbesondere die Chloride, geeignet sind. Ebenfalls geeignet sind organische Verbindungen, wie die Acetylacetonate und die metallorganischen Äther. Beispiele sind Eisenchlorid, Titanchlorid, Titan-tetrabutylat, Mangan-acetylacetonat, Chromacetylacetonat, Kobaltacetylacetonat, Zirkon-tetrabutylat und Vanadintrichlorid. Mischungen von zwei oder mehreren dieser Verbindungen können verwendet werden.

Das Zusatzmittel wird geeignetermaßen in das Zinn enthaltende Behandlungsmittel, das in Dampfform oder in flüssiger Form vorliegen kann, in einer 10 %, ausgedrückt als das Gewicht des Elements bezogen auf das Gewicht des Zinns in dem Behandlungsmittel, nicht überschreitenden Menge ein-

gearbeitet. Vorzugsweise wird das Zusatzmittel in einer Menge von 1 bis 5 %, bezogen auf die gleiche Basis, zugegeben. Es wurde gefunden, das Mengen von 2,5 bis 5 % Eisen (als Eisen-III-chlorid) und etwa 5 % Titan (als Titantetrachlorid), bezogen auf die obige Basis, sehr gut wirksam sind.

Die tatsächlichen Schritte der erfindungsgemäßen Behandlung von Glasbehältern können den Schritten nahe verwandt sein, die bei den oben beschriebenen Arbeitsweisen für die Zinntetrachlorid-Dampfbehandlung und für die Behandlung mit der zinnorganischen Zusammensetzungslösung verwendet werden. Die Behälter werden somit vorzugsweise unmittelbar nach der Bildung und während sie noch sehr heiß (beispielsweise in der Größenordnung von 500°) sind mit einer Atmosphäre, einem Nebel oder einer Sprühung der Formulierung aus Zinn enthaltenden Behandlungsmittel und Zusatzmittel behandelt, wonach sie getempert oder einer kurzen Wärmebehandlung unterzogen und dann getempert werden.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter veranschaulichen.

Beispiel 1

Ein Behandlungsmittel wird hergestellt, indem 250 g Zinntetrachlorid mit 750 g n-Butylacetat umgesetzt werden. Zu diesem Mittel werden 10 g wasserfreies Eisen-III-chlorid gegeben, was einen Zusatz von etwa 2,5 % Fe, bezogen auf Sn in dem Mittel, darstellt. Auf einer Formmaschine werden mit einer Geschwindigkeit von 100 Stück pro Minute Flaschen hergestellt und unmittelbar mit dem obigen Behandlungsmittel besprüht, wobei zwei Sprühköpfe verwendet werden, die jeweils mit einer Fließgeschwindigkeit von 2,5 ml pro Minute arbeiten. Für die Zwecke des vorliegenden Tests wird sichergestellt, daß die Hülse der Flaschen

die maxinale Menge des Behandlungsmittels aufnehmen.

Nach anschließendem Tempern der besprühten Flaschen werden sie jeweils zur Hälfte mit destilliertem Wasser gefüllt und mit einer überzogenen Stahlkapsel mit einer Verschlußdrehkraft von 31,2 cmkg (27 inch lbs.) verschlossen. Die Flaschen werden dann umgekehrt 48 Stunden lang in einen Behälter mit destilliertem Wasser gebracht, wonach die Kapseln entfernt werden und die Vorsprünge am Hals der Flaschen untersucht werden. Es wird gefunden, daß von 48 Vorsprüngen 11 sichtbare Rostflecken haben. Bei einem Vergleichstest, bei dem die obige Arbeitsweise ohne die Anwesenheit von Eisen in dem Behandlungsmittel wiederholt wird, wird gefunden, daß 21 Vorsprünge sichtbare Rostflecken haben.

Beispiel 2 bis 4

Unter Verwendung von genau der gleichen Arbeitsweise wie in Beispiel 1 beschrieben, jedoch mit Behandlungsmitteln, die anstelle des Eisen-III-chlorids die in der nachfolgenden Tabelle angegebenen Verbindungen enthalten, werden Flaschen hergestellt und in Hinblick auf die Bildung von Rostflecken getestet. Die Zahl der Vorsprünge mit sichtbaren Flecken pro 48 Vorsprüngen, die in jedem Fall in Betracht gezogen werden, ist ebenfalls in der nachfolgenden Tabelle angegeben.

T a b e l l e

Beispiel	Verbindung und Menge	Zahl der Vorsprünge mit Flecken
2	Titantetra-n-butylat, 42 g (5 % Ti bezogen auf Sn)	12
3	Manganacetylacetonat, 20 g (2 1/2 % Mn bezogen auf Sn)	4
4	Chromacetylacetonat, 20 g (2 1/2 % Cr bezogen auf Sn)	1

909882/1286

- 6 -

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Verfahren zur Behandlung von Glasbehältern mit einem Zinn enthaltenden Behandlungsmittel zur Bildung eines Zinnoxid enthaltenden Filmes auf der Oberfläche des Glases, dadurch gekennzeichnet, daß man in das Behandlungsmittel eine Verbindung eines Elements mit einem teilweise gefüllten d- oder f-Orbital in seiner Elektronenkonfiguration einarbeitet.
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Acetylacetonat des Elements ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein organischer Äther des Elements ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung ein Halogenid des Elements ist.
5. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung eine Mangan-, Chrom-, Eisen- oder Titanverbindung ist.
6. Verfahren nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung in dem Behandlungsmittel in einer 10 % nicht überschreitenden Menge vorliegt, ausgedrückt als das Gewicht des Elements, bezogen auf das Gewicht des Zinns in dem Behandlungsmittel.
7. Verfahren nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung in einer Menge von 1 bis 5 %, bezogen auf die gleiche Basis, vorliegt.

8. Glasbehälter, behandelt nach dem Verfahren gemäß
einem der vorhergehenden Ansprüche.
